

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開 2 0 0 0 - 1 9 9 9 6 3 ( P 2 0 0 0 - 1 9 9 9 6 3 A )

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 19996.3(P2000 - 199963A)

(43) 【公開日】 平成 1 2 年 7 月 1 8 日 ( 2 0 0 0 7 1 8 )

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 July 18 day (2000.7.18)

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(54) [Title of Invention] IT USED PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND THAT PATTERN FORMATION METHOD

(51) 【国際特許分類第 7 版】 G03F 7/075 511  
 C08F 2/46 290/14  
 C09D 4/02  
 183/14 G03F 7/027 501  
 7/028 7/  
 30 7/40 501  
 H01L 21/027

(51) [International Patent Classification 7th Edition] G03F 7/075 511 C08F 2/46 290/14  
 C09D 4/02 183/14 G03F 7/027 501 7/028 7/30 7/40  
 501 H01L 21/027

【 F 1 】 G03F 7/075 511 C08F 2/46  
 6 290/14  
 C09D 4/02 183/14  
 G03F 7/027 501  
 7/028 7/30  
 7/40 501 H01L 21/30  
 502 R

【F1】 G03F 7/075 511 C08F 2/46 290/14  
 14 C09D 4/02 183/14  
 G03F 7/027 501 7/028 7/30  
 7/40 501 H01L 21/30 502 R

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【出願形態】 O L

[Form of Application] OL

【全頁数】 7

[Number of Pages in Document] 7

(21) 【出願番号】 特願平 1 1 - 1 9 8

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 198

(22) 【出願日】 平成 1 1 年 1 月 4 日 ( 1 9 9 9 1 4 )

(22) [Application Date] 1999 January 4 day (1999.1.4)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 0 3 4

[Applicant Code] 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

[Name] TOAGOSEI CO. LTD. (DB 69-056-9892)

【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号

[Address] Tokyo Minato-ku Nishishimbashi 1-14-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】藤原 正裕

【住所又は居所】愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】田口 裕務

【住所又は居所】愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

【テーマコード（参考）】2H0252H0964J0114J0274J038

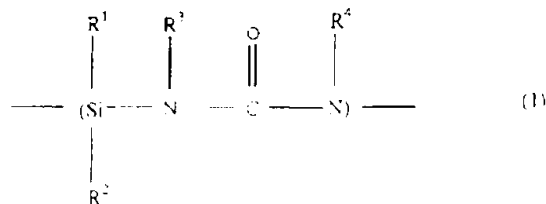
【Fターム（参考）】2H025 AA00 AB15 AB17 AC01 AD01  
BC14 BC42 BC53 BC77 CA01 FA03 FA15 FA29 2H096 AA0  
0 AA26 AA27 BA05 BA06 BA20 EA02 GA02 HA01 JA04 4J  
011 QA23 QA24 QA27 QA43 QB03 QB20 QB22 QB24 QB25  
SA02 SA04 SA16 SA46 SA54 SA64 SA82 UA01 UA03 UA04  
UA05 VA01 WA01 4J027 AA02 AE02 AE03 AE04 AG01 AH  
03 AJ08 BA23 BA24 BA26 BA27 CA18 CA19 CA36 CB03 C  
B09 CB10 CC02 CC03 CC05 CC06 CC08 CD10 4J038 FA12  
1 FA122 FA211 FA212 FA241 FA242 FA251 FA252 FA281  
FA282 JA29 JA33 JA34 JB39 JC18 KA03 NA18 PA17 PB

(57) 【要約】

【課題】紫外線等の活性エネルギー線の照射によって厚膜パ  
ターンの形成が可能である感光性組成物、及びそれを用いた  
パターン形成方法を提供する。

【解決手段】下記式（1）で表される繰り返し単位を有する  
光硬化性シラザン化合物（A）、少なくとも2個の（メタ）  
アクリロイル基を有する光硬化性化合物（B）及び光重合開  
剤（C）を含有する感光性組成物。

【化1】



（上式において、R<sup>1</sup>はラジカル重合性不飽和基を含む基であ  
り、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であるか又は異なる基で  
あり、水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアリー  
ル基である。）

[Name] Fujiwara Masahiro

[Address] Inside of Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Fu  
nami-cho 1-1 Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) Nagoya  
Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Taguchi Hirokane

[Address] Inside of Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Fu  
nami-cho 1-1 Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) Nagoya  
Central Research Laboratory

[Theme Code (Reference)] 2H0252H0964J0114J0274J038

(57) [Abstract]

[Problem] Photosensitive composition, and uses that pattern  
formation method whose formation of the thick film pattern is  
possible with lighting of ultraviolet light or other irradiation are  
offered.

[Means of Solution] Photosensitive composition which contain  
s photocurable silazane compound (A), possess (meth) acryloyl  
group of at least two the photohardening compound (B) and  
photoinitiator (C) which possess repeat unit which is  
displayed with below-mentioned Formula (1).

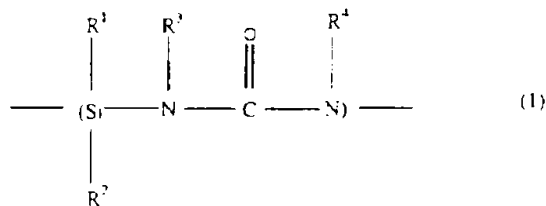
[Chemical Formula 1]

(In above equation, R<sup>1</sup> is basis which includes radically polyme  
rizable unsaturated group, the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are same  
mutually, or are basis which differs, are hydrogen atom and  
number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する光硬化性シラザン化合物 (A)、少なくとも 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する光硬化性化合物 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性組成物。

## 【化 1】



(上式において、R<sup>1</sup>はラジカル重合性不飽和基を含む基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、水素原子、炭素原子数 1～3 のアルキル基又はアリール基である。)

【請求項 2】請求項 1 記載の感光性組成物を基材に塗布した後、塗布面に活性エネルギー線を照射して基材上のパターン形成領域を硬化させ、その後未硬化の感光性組成物を現像液により溶解除去することを特徴とするパターンの形成方法。

【請求項 3】請求項 2 記載の溶解除去を終えた後、得られたパターンを加熱することを特徴とするセラミックス製パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線の照射によってパターン形成可能な光硬化性組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。本発明は、所望の形状を有する厚膜パターンを基材の上に形成する技術分野において有用である。

## 【0002】

【従来の技術】シラザン化合物は、加熱処理により非常に硬いセラミックス被膜が得られることが知られており、特開平 6-299118 号公報などで報告されている。しかし、こ

## 【Claim(s)]

[Claim 1] Photosensitive composition which designates that photocurable silazane compound (A), possess (meth)acryloyl group of the at least two photohardening compound (B) and photoinitiator (C) which possess repeat unit which is displayed with below-mentioned Formula (1) are contained as feature.

## [Chemical Formula 1]

(In above equation, R<sup>1</sup> is basis which includes radically polymerizable unsaturated group, the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are same mutually, or are basis which differs, are hydrogen atom and number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

[Claim 2] After applying photosensitive composition which is stated in Claim 1 to substrate, irradiating irradiation to coated surface, hardening patterned domain on substrate, the after that uncured photosensitive composition with developer dissolution and removal formation method of the pattern which designates that it does as feature.

[Claim 3] After finishing dissolution and removal which is stated in Claim 2, the formation method of ceramic pattern which designates that pattern which is acquired is heated as feature.

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding pattern formation possible photocurable composition and the pattern formation method which uses that with lighting of irradiation. this invention is useful in technological field which forms thick film pattern which possesses the desired shape on substrate.

## [0002]

[Prior Art] As for silazane compound, it is informed, is reported, with Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-299118 disclosure etc that the very hard ceramic coating is acquired by

これらの公開特許公報によつて報告されたシラゼン化合物は、加熱処理により耐熱性・耐摩耗性に優れた緻密な膜を与えるが、感光性を有するものではない。シラゼン化合物を含む組成物へ感光性を付与して、フォトリソグラフィによりセラミックス製パターンを形成する種々の技術が知られている。

#### 酸によるSi-N結合の分解反応を利用したもの

特開昭62-22246号公報において、光酸発生剤、シラゼン化合物及びフェノールノボラック樹脂からなる感光性組成物が提案されている。これは、露光により発生した酸が、Si-N結合を分解し、シリルアルコール基、アミン基等を形成し、アルカリ溶液などの現像液に対する溶解度が増すことを利用している。この感光性組成物は、シラゼン化合物の含有量が低いので、熱処理によりセラミックスの被膜を得ようすると非常に薄い皮膜しか得られない。

#### ジアゾ樹脂の感光性を利用したもの

特開平02-4251号公報において、シラゼン化合物、カルボキシ基を有するアクリルポリマー及びジアゾ樹脂からなる感光性組成物が提案されている。これは、ジアゾ樹脂の感光性を利用したものである。この感光性組成物におけるアクリルポリマーには光照射により重合を起こす性質がない。また、シラゼン化合物の含有量が低く、セラミックスの被膜を得ようするとやはり非常に薄い皮膜しか得られない。

#### シラゼン結合の光酸化反応を利用したもの

特開平9-230576号公報、特開平9-230600号公報、特開平9-232907号公報及び特開平9-232538号公報では、シラゼンポリマーの薄膜へA・Fレーザにより短波長紫外光(1-3nm)を照射し、現像液で現像し、高温で加熱することでセラミックス皮膜を得る方法が提案されている。これは、シラゼン結合が波長220nm以下の短波長光を吸収すると、酸素分子や水分子と光酸化反応を起こし、シロキサン架橋することを利用したものである。これらの公開特許公報に開示された技術においては、シラゼン化合物の含有量が高い反面、短波長紫外光の光源として特殊な装置が必要であるという問題がある。

heat treatment. But, silazane compound which is reported by these Japan Unexamined Patent Publication gives dense film which is superior in heat resistance and abrasion resistance with heat treatment, but it is not something which possesses photosensitive. Granting photosensitive to composition which includes silazane compound, various technology which forms ceramic pattern by photolithography is informed.

#### Decomposition reaction of Si-N bond due to acid was utilized thing

In Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-22246 disclosure, photosensitive composition which consists of photo acid generator, silazane compound and the phenol novolak resin is proposed. As for this, acid which occurs due to exposure disassembles the Si-N bond, forms silyl alcohol group and amine group, etc utilizes fact that the solubility for alkali solution or other developer increases. Because content of silazane compound is low, when it tries to obtain the coating of ceramic with heat treatment only very thin film it can acquire this photosensitive composition.

#### Photosensitive of diazo resin was utilized thing

In Japan Unexamined Patent Publication Hei 02-4251 disclosure, photosensitive composition which consists of acrylic polymer and diazo resin which possess silazane compound and carboxyl group is proposed. This is something which utilizes photosensitive of diazo resin. With illumination causes polymerization there is not a property which in the acrylic polymer in this photosensitive composition. In addition, when content of silazane compound tries will be low, to obtain the coating of ceramic only after all very thin film it can acquire.

#### Photooxidation reaction of silazane connection was utilized thing

With Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-230576 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-230600 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-232307 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-232538 disclosure, it irradiates the short wavelength ultraviolet light (193 nm) with ArF laser to coating of silazane polymer, develops with the developer, method which obtains ceramic film by fact that it heats with high temperature is proposed. As for this, when silazane connection absorbs short wavelength light of wavelength 220 nm or less, the oxygen molecule and water molecule and photooxidation reaction happen, it is something which utilizes fact that siloxane crosslinking it does. While content of silazane compound is high regarding technology which is disclosed in these Japan Unexamined Patent Publication, there is a problem that special equipment is necessary as light source of short wavelength ultraviolet light.

Si-Si 結合を有する感光性ポリシラン誘導体の感光性を利用したもの

特開平 10-36516 号公報では、ポリシラザン化合物と脱水素触媒より Si-Si 結合を有する感光性ポリシラン誘導体を合成し、その塗膜に紫外線照射することで、分子間の反応を起こす方法が提案されている。この技術には、脱水素触媒によるコスト高の問題がある。

【0003】

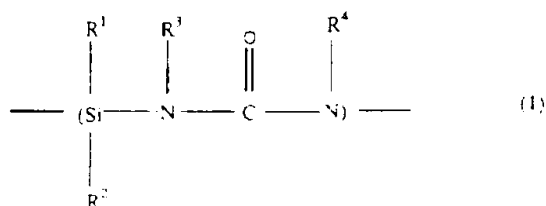
【発明が解決しようとする課題】本発明は、紫外線等の活性エネルギー線の照射によって厚膜パターンの形成が可能である感光性組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、特定のシラザン化合物を含有させることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本第 1 発明は下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する光硬化性シラザン化合物 (A)、少なくとも 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する光硬化性化合物 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性組成物であり、

【0005】

【化 2】



【0006】 上式において、R<sup>1</sup>はラジカル重合性不飽和基を含む基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、水素原子・炭素原子数 1~3 のアルキル基又はアリール基である。

本第 2 発明は、本第 1 発明の感光性組成物を基材に塗布した後、塗布面に活性エネルギー線を照射して基材上のパターン形成領域を硬化させ、その後未硬化の感光性組成物を現像液

Photosensitive of photosensitive poly silane derivative which possesses ( Si-Si) connection was utilized the thing

With Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-36516 disclosure, photosensitive poly silane derivative which possesses ( Si-Si) connection is synthesized from polysilazane compound and dehydrogenation catalyst, by fact that ultraviolet light illumination it does, the method which causes reaction of intermolecular is proposed to coating. There is a problem of high cost due to dehydrogenation catalyst in this technology.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention is something which designates that photosensitive composition, and uses that pattern formation method whose formation of thick film pattern is possible with the lighting of ultraviolet light or other irradiation are offered as problem.

[0004]

[Means to Solve the Problems] This inventor, in order to solve above-mentioned problem, result of the diligent investigation, discovered fact that quite it is effective, to contain the specific silazane compound, this invention reached to completion. Namely, this first invention is photosensitive composition which designates that photocurable silazane compound (A), possess (meth) acryloyl group of at least two photohardening compound (B) and photoinitiator (C) which possess repeat unit which is displayed with below-mentioned Formula (1) are contained as feature.

[0005]

[Chemical Formula 2]

[0006] (In above equation, R<sup>1</sup> is basis which includes radically polymerizable unsaturated group, the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are same mutually, or are basis which differs, are hydrogen atom and number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

As for this second invention, photosensitive composition of this first invention was applied to substrate rear. Irradiating irradiation to coated surface, hardening patterned domain on

により溶解除去することを特徴とするパターンの形成方法であり、本第3発明は、本第2発明における溶解除去を終えた後、得られたパターンを加熱することを特徴とするセラミックス製パターンの形成方法である。

【0007】

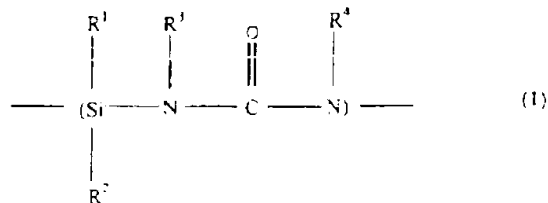
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

○光硬化性シラザン化合物（A）

本発明における光硬化性シラザン化合物（A）は下記式（1）で表わされる繰り返し単位を有する。

【0008】

【化3】



【0009】（上式において、R<sup>1</sup>はラジカル重合性不飽和基を含む基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアリール基である。）

【0010】前記式（1）における好ましいR<sup>1</sup>は炭素数が1～3のアルケニル基であり、さらに好ましくはビニル基である。前記式（1）におけるR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、好ましい例は、水素原子、メチル基又はフェニル基である。

【0011】化合物（A）は、所望により下記式（2）、（3）又は（4）で表わされる繰り返し単位を有するものである。

【0012】

substrate, the after that uncured photosensitive composition it is a formation method of pattern which designates that dissolution and removal it does as feature with developer, as for this 3rd invention, after finishing dissolution and removal in this second invention, the it is a formation method of ceramic pattern which designates that pattern which is acquired is heated as feature.

[0007]

[Embodiment of Invention] Below, this invention is explained in detail.

circ. photocurable silazane compound (A)

Photocurable silazane compound (A) in this invention has repeat unit which is displayed with the below-mentioned Formula (1).

[0008]

[Chemical Formula 3]

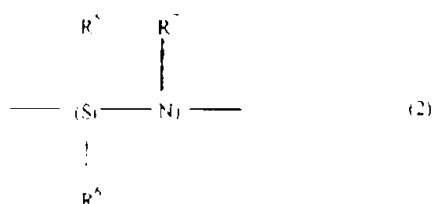
[0009] (In above equation, R<sup>1</sup> is basis which includes radically polymerizable unsaturated group, the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are same mutually, or are basis which differs, are hydrogen atom and number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

[0010] Desirable R<sup>1</sup> in aforementioned Formula (1) carbon number is alkenyl group of 1 to 3, furthermore is preferably vinyl group. R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> in aforementioned Formula (1) are same mutually, or are basis which differs, desirable example, is the hydrogen atom and methyl group or phenyl group.

[0011] Compound (A) below-mentioned Formula (2), is something which possesses the repeat unit which is displayed with (3) or (4) with desire.

[0012]

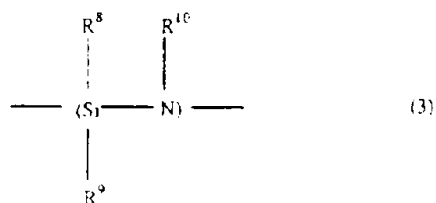
【化 4】



【0013】（上式において、R<sup>5</sup>はラジカル重合性不飽和基を含む基であり、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアリール基である。）

【0014】

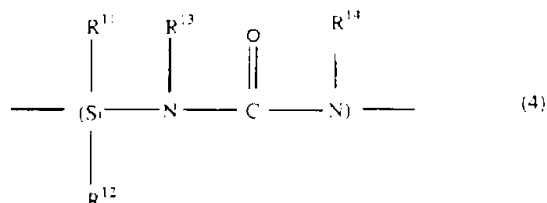
【化 5】



【0015】（R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアリール基である。）

【0016】

【化 6】



【0017】（R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又はアリール基である。）

【0018】前記式（2）における好ましいR<sup>5</sup>は炭素数が1～3のアルケニル基であり、さらに好ましくはビニル基である。前記式（2）、（3）又は（4）におけるR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は互いに同一であるか又は異なる基であり、好ましい例は、水素原子、メチル

[Chemical Formula 4]

[0013] (In above equation, R<sup>5</sup> is basis which includes radically polymerizable unsaturated group, the R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is same mutually, or is basis which differs, is the hydrogen atom and number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

[0014]

[Chemical Formula 5]

[0015] (R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are same mutually, or are basis which differs, are hydrogen atom and number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

[0016]

[Chemical Formula 6]

[0017] (R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> and R<sup>14</sup> are same mutually, or are the basis which differs, are hydrogen atom and number of carbon atoms 1 to 3 alkyl group or aryl group.)

[0018] Desirable R<sup>5</sup> in aforementioned Formula (2) carbon number is alkenyl group of 1 to 3, furthermore is preferably vinyl group. Aforementioned Formula (2), R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, the R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> and R<sup>14</sup> in (3) or (4) are the same mutually, or are basis which differs, desirable example, is the

基又はフェニル基である

【0019】化合物(A)における上記式(1)の繰返し単位の数 $a$ とし、上記式(2)の繰返し単位の数 $b$ とし、上記式(3)の繰返し単位の数 $c$ とし、上記式(4)の繰返し単位の数 $d$ としたとき、 $a$ は1以上の整数であり、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は何れも0以上の整数である。好ましい $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は $(a+b) \times (a+b+c+d) \geq 0.03$ を満たし、さらに好ましくは $(a+b) \times (a+b+c+d) \geq 0.05$ を満たす数である。

【0020】この化合物（A）はラジカル重合性不飽和基を有しているため、活性エネルギー線を照射すると容易に重合する。又、この化合物（A）は 高温で加熱することにより容易にセラミックスに変化する。

【0021】シラザン化合物(A)は、直鎖状であっても、環状であってもよく、分子内に直鎖状構造と環状構造が混在する構造するであってもよく、直鎖状のシラザン化合物と環状のシラザン化合物の両者を併用しても良い。

【0022】シラゼン化合物(A)の好ましい重量平均分子量は、300~50,000であり、より好ましくは500~20,000であり、さらに好ましくは1,000~10,000である。重量平均分子量が300未満の場合、後述するパターン形成時の加熱処理中に低分子量のシラゼン化合物(A)が揮発しやすい。また、分子量が50,000を超える場合、パターンのコントラストが悪くなり、パターンの境界が不明瞭となる恐れがある。

【0023】○（メタ・アクリルロイル基を有する化合物（B））

本発明における少なくとも２個の（メタ）アクリル基を有する化合物（Ｂ）は、活性エネルギー線の照射により架橋構造を形成し、本発明の感光性組成物の現像液への溶解性を低下させるためのものである。好ましい具体例として、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリロキシエチル・イソブチラミレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフエニルメチル型エポキシ樹脂のエポキシ基と（メタ）アクリル酸からなるエポキシ（メタ）アクリレート、フェニルプロパック型エポキシ樹脂のエポキシ基と（メタ）アクリル酸からなるエポキシ（メタ）アクリレート、多価アルコールのホセリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸からなるエポキシ

hydrogen atom and methyl group or phenyl group.

[0019] When quantity of repeat unit of above Formula (1) in compound (A) is designated as the a, quantity of repeat unit of above Formula (2) is designated as the b, quantity of repeat unit of above Formula (3) is designated as c, the quantity of repeat unit of above Formula (4) being designated as d, then a is integer of 1 or more, b and c and d in each case are integer of 0 or greater. Desirable a, b, c and d (a + b) fill up (a + b + c + d) 0.03, furthermore it is a quantity which fills up preferably (a + b) (a + b + c + d) 0.05.

[0020] Because this compound (A) has had radically polymerizable unsaturated group, irradiation polymerizes irradiated easily. This compound (A) of also, changes easily in ceramic by heating with the high temperature.

[0021] Silazane compound (A), also being a straight chain it may be a cyclic, construction where the linear structure and ring structure exist together in intramolecular it does, to be it is possible, jointly using silazane compound of straight chain and both of the silazane compound of cyclic is good.

[0022] Weight average molecular weight where silazane compound (A) is desirable is 300 to 50,000, is more preferably 500 to 20,000, furthermore is preferably 1,000 to 10,000. When weight average molecular weight is under 300, silazane compound (A) of low molecular weight is easy to volatilization in heat treatment at time of pattern formation which it mentions later. In addition, when molecular weight exceeds 50,000, contrast of pattern becomes bad, there is a possibility boundary of pattern becoming the indistinct.

[0023] It possesses circ. (meth)acrylic Roy jpl 11 basis compound (B)

Compound (B) which possesses (meth) acrylic group of at least two in this invention forms the crosslinked structure with lighting of irradiation, solubility to developer of the photosensitive composition of this invention it is something in order to decrease. Desirable embodiment doing, trimethylolpropane tri (meth)acrylate, pentaerythritol tri (meth)acrylate, A urethane acrylate of polyglycidyl ether of epoxy group of epoxy group of glycerine tri (meth)acrylate, the dipentaerythritol tri (meth)acrylate, tris ((meth)acryloxy ethyl) isocyanurate, pentaerythritol tetra (meth)acrylate, dipentaerythritol tetra (meth)acrylate, dipentaerythritol penta (meth)acrylate, dipentaerythritol hexa (meth)acrylate and the bisphenol A type epoxy resin and epoxy (meth)acrylate and phenol novolac type epoxy resin which consist of (meth) acrylic acid and the epoxy (meth)acrylate and polyhydric alcohol which consist of (meth) acrylic acid and epoxy (meth)acrylate and polyhydric alcohol which consist of (meth)



メタ・アクリレート、多価アルコールのグリセチンアクリレート、カルボキシル基を持つアクリルポリマーのカルボキシル基へベンジル（メタ）アクリレートが付加させて得られるメタ・アクリル基を含有するアクリルポリマー等がある。これらの化合物を2種類以上併用することは差し支えない。現像性に優れた感光性組成物を得るには、これらの中で、分子内に3個のメタ・アクリロイル基を有するものが好ましい。フェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基と（メタ・アクリル酸からなるエポキシ）（メタ・アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが好ましい。

【0024】本発明においては、これら少なくとも2個の（メタ・アクリル基を有する化合物（B）の割合は、（A）と（B）の合計に対して10～90重量%である。10重量%よりも少ない場合、パターンコントラストが悪くなり、パターンの境界が不明瞭となる傾向が見られ、90重量%を超える量を添加すると、シラザン化合物の割合が低くなり、加熱処理を行った時得られるセラミックス皮膜の膜厚が薄くなる。好ましい割合は15～80重量%であり、さらに好ましいは20～70重量%である。

#### 【0025】○光重合開始剤（C）

本発明における光重合開始剤（C）は、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生し、本発明の感光性組成物の重合を開始させるためのものである。好ましい具体例として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールのようなアセトフェノン系、フェニルメトキシジケトンのようなジケトン系、イソプロピルチオキサントンとp-ジメチルアミノ安息香酸エチルの併用、2,4-ジエチルチオキサントンとp-ジメチルアミノ安息香酸エチルの併用のようなチオキサントン系が挙げられる。より好ましい具体例は、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノンと2,4-ジエチルチオキサントンの混合物である。これら光重合開始剤は単独で若しくは2種以上を混合して用いることができる。

【0026】光重合開始剤（C）の好ましい配合割合は、化合物（A）と化合物（B）の合計に対して0.1～20重量%であり、より好ましくは0.5～10重量%である。

【0027】本発明の感光性組成物は、本発明の諸特性を著しく低下させない範囲内で、熱重合開始剤、溶剤、フィラー類、レベルング剤、消泡剤又は熱重合禁止剤等を所望により含有させることができる。

#### 【0028】○熱重合開始剤

acrylic acid and adding glycidyl (meth)acrylate to the carboxyl group of acrylic polymer which has carboxyl group, a acrylic polymer etc which contains the (meth) acrylic group which is acquired there is. 2 kinds or more jointly using these compound does not become inconvenient. To obtain photosensitive composition which is superior in developing behavior, among these, those which possess (meth) acryloyl group of 3 in intramolecular are desirable, the epoxy group of phenol novolac type epoxy resin and epoxy (meth)acrylate and dipentaerythritol hexa (meth)acrylate which consist of the (meth) acrylic acid are desirable.

[0024] Regarding to this invention, ratio of compound (B) which possesses (meth)acrylic group of these at least two is 10 to 90 wt% vis-a-vis total of (A) and (B). When it is little in comparison with 10 wt%, contrast of pattern becomes bad either, you can see tendency where boundary of pattern becomes indistinct, when quantity which exceeds 90 wt% is added, ratio of silazane compound low or, when doing heat treatment, film thickness of the ceramic film which is acquired thin. Desirable ratio is 15 to 80 wt%, furthermore is preferably 20 to 70 wt%.

#### [0025] .circ. photoinitiator (C)

It is something in order photoinitiator (C) in this invention generates radical due to lighting of irradiation, to start polymerization of the photosensitive composition of this invention. As desirable embodiment, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, the 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-1-propanone, 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)-2-morpholino-1-propanone, diketone system like acetophenone type and phenyl methoxy diketone like 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone and benzyl dimethyl ketal you can list thioxanthone type like combined use of combined use, 2,4-diethyl thioxanthone and the ethyl p-dimethylaminobenzoate of isopropyl thioxanthone and ethyl p-dimethylaminobenzoate. A more desirable embodiment is 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)-2-morpholino-1-propanone and blend of the 2,4-diethyl thioxanthone. Mixing or 2 kinds or more with alone, you can use these photoinitiator.

[0026] Proportion where photoinitiator (C) is desirable is 0.1 to 20 weight% vis-a-vis the total of compound (A) and compound (B), is more preferably 0.5 to 10 weight%.

[0027] Photosensitive composition of this invention, original characteristics inside range which does not decrease considerably, thermal polymerization initiator, solvent, filler, the leveling agent, can contain foam inhibitor or thermal polymerization inhibitor etc due to desire.

#### [0028] .circ. thermal polymerization initiator

熱重合開始剤は、本第1発明の感光性組成物の架橋密度を向上させる効果を有するものであり、好ましい具体例として、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジフェニルペルオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物がある。熱重合開始剤の好ましい配合割合は、感光性組成物の全量100部当たり0.1~10部、より好ましくは0.2~5部である。

#### 【0029】○溶剤

本第1発明の感光性組成物において、溶剤は、塗布性の改善及び作業性の向上に有効であり、又後述する方法により形成するハターンの膜厚を調整する際に有効である。溶剤の好ましい具体例として、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ニチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類がある。

#### 【0030】○フィラー

フィラーは、本第1発明の感光性組成物を硬化させたパターン機械的物性を改善する上で有効であり、好ましい具体例として、ヒュームドンリウ及びガラスフリット等がある。

#### 【0031】○調製方法

本発明の感光性組成物は、上述の成分を定法により混合することによって容易に調製することができる。

#### 【0032】○塗布方法

本第1発明の感光性組成物を基材上に塗布する方法は従来公知の方法で良い。好ましい方法として、例えば、スピニングコート、バーコート、ディップコート、ロールコート及びスプレーコート等がある。本第1発明の感光性組成物を塗布することができる好ましい基材には、ガラス、シリコン及び金属等がある。本第1発明の感光性組成物に溶剤を配合している場合は、塗布の後に加熱処理を行い塗膜中の溶剤を除去する。溶剤を除去するための加熱条件は特に限定しないが、光重合開始剤の分解や熱重合を防ぐため、100℃以下とするのが望ましい。

Thermal polymerization initiator crosslink density of photosensitive composition of this first invention is something which possesses effect which improves, there is a di-tert-butyl peroxide, a diphenyl peroxide or other peroxide, a azobisisobutyronitrile and a 2,2 - azobis (2,4-di methyl valerionitrile) or other azo compound as desirable embodiment proportion where thermal polymerization initiator is desirable, total amount per 100 parts 0.1 to 10 part of photosensitive composition, is the more preferably 0.2 to 5 part.

#### [0029] .circ. solvent

In photosensitive composition of this first invention, solvent is effective to improvement of painting property, and improvement of workability when adjusting the membrane thickness of pattern which is formed with method which in addition it mentions later, is effective. There is a toluene, a xylene or other aromatic hydrocarbons, a acetone, a methylethylketone, a methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone or other ketones, a dioxane or other ethers, a ethyl acetate, a butyl acetate, a ethyl cellosolve acetate, a propylene glycol monomethyl ether acetate or other esters, a ethanol and a isopropanol or other alcohols as the embodiment where solvent is desirable.

#### [0030] .circ. filler

Filler when improving mechanical property of pattern which hardens the photosensitive composition of this first invention is effective, there is a fumed silica and a glass frit etc as the desirable embodiment.

#### [0031] .circ. preparation method

It can manufacture photosensitive composition of this invention, easily by mixing the above-mentioned component with fixed method.

#### [0032] .circ. application method

Method which applies photosensitive composition of this first invention on substrate is good being method of prior public knowledge. As preferred method, there is a for example spin coating, a barcoat, a dip coating, a roll coating and a spray coating etc. photosensitive composition of this first invention can be applied, is a glass, a silicon and a metal etc in desirable substrate. When solvent is combined to photosensitive composition of this first invention, after application heat treatment is done and solvent in coating is removed. Especially it does not limit heating condition in order to remove solvent. In order to prevent disassembly of photoinitiator and thermal polymerization, it is desirable to make 100 °C or below.

【0033】本第1発明の感光性組成物を塗布する際の好ましい膜厚は、0.1～4  $\mu\text{m}$ であり、より好ましいは0.5～2  $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましいは1～2  $\mu\text{m}$ である。0.1  $\mu\text{m}$ よりも膜厚が薄い場合、後述の現像時に露光部が溶解してパターン形状が変化する恐れがあり、4  $\mu\text{m}$ を超える膜厚では、加熱処理によりセラミックスの皮膜を形成した場合にクラックが生じる恐れがある。塗膜の膜厚は、感光性組成物の固形分濃度を調節することにより容易に調整することができる。

#### 【0034】○硬化方法

このようにして基材上に塗布した感光性組成物は、塗布面に活性エネルギー線を照射して基材上のパターン形成領域を硬化させることにより、所望の形状を有するパターンとすることかできる。活性エネルギー線は、本発明における光重合開始剤からラジカルを発生させ、化合物(A)と化合物(B)を重合させるのに必要なエネルギーを供給できる光線であればよい。好ましい例は、紫外線、エックス線、イオン線及び電子線等である。活性エネルギー線の好ましい光源は、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等である。所望のパターン形成領域に選択的に活性エネルギー線を照射する方法として、活性エネルギー線の線光源又は面光源からネガ型のフォトマスクを通して塗布面に対して活性エネルギー線を照射する方法やレーザー光線等の活性エネルギー線の点光源から所望のパターン形成領域に直接活性エネルギー線を照射する方法がある。

#### 【0035】○現像

上記のようにして活性エネルギー線を照射して所望の領域を選択的に硬化させた塗膜を現像液と接触させることにより、未硬化の感光性組成物を除去して、所望のパターンを形成することかできる。好ましい現像液は、有機溶剤、アルカリ性水溶液又はこれらの混合液である。有機溶剤の好ましい具体例として、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等があり、アルカリ性水溶液の好ましい具体例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等の水溶液がある。

#### 【0036】○加熱

上記のようにして未硬化部を溶解除去した後、得られたパターンを加熱することによりセラミックス製パターンを形成することができる。好ましい加熱温度は、400℃以上であり、基材及びセラミックス製パターンが変質しない温度以下とすることが望ましい。なお、昇温及び冷却条件は特に制限がなく、形成するパターンに応じて適宜調整すれば良い。一般に

[0033] When applying photosensitive composition of this first invention, desirable film thickness is the 0.1 to 4  $\mu\text{m}$ , is more preferably 0.5 to 2  $\mu\text{m}$ , furthermore is preferably 1 to 2  $\mu\text{m}$ . When film thickness is thin in comparison with 0.1  $\mu\text{m}$ , at time of later mentioned development exposed part melting, there is a possibility the shape of pattern changing, with film thickness which exceeds the 4  $\mu\text{m}$ , there is a possibility crack occurring when film of the ceramic was formed with heat treatment. You can adjust film thickness of coating, easily by adjusting solid component concentration of photosensitive composition.

#### [0034] curing method

Irradiating irradiation to coated surface, it can designate photosensitive composition which was applied on substrate this way, as pattern which possesses the desired shape by hardening patterned domain on substrate. As for irradiation, generating radical from photoinitiator in this invention, if it should have been a light beam which can supply energy which is necessary in order to polymerize compound (A) and compound (B), desirable example, ultraviolet light, X-ray, ion beam and electron beam etc. is light source where irradiation is desirable, is mercury lamp, metal halide lamp, the xenon lamp and tungsten lamp etc. As method which irradiates selectively irradiation to desired patterned domain, through the photomask of negative type from ray light source or planar light source of irradiation there is a method which from point light source of method and laser beam or other irradiation which irradiates the irradiation vis-a-vis coated surface directly irradiates irradiation to the desired patterned domain.

#### [0035] Development

Irradiating irradiation as description above, removing uncured part photosensitive composition the coating which selectively it hardens desired region by contacting with the developer, it can form desired pattern. Desirable developer, organic solvent and alkaline aqueous solution or is these mixed solution. There is a ethanol, a isopropyl alcohol, a acetone and a methylethylketone etc as embodiment where the organic solvent is desirable, there is a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate and a potassium carbonate or other aqueous solution as embodiment where alkaline aqueous solution is desirable.

#### [0036] Heating

Dissolution and removal after doing uncured part, as description above ceramic pattern can be formed by heating pattern which is acquired. Desirable heating temperature is 400 °C or higher, substrate and ceramic pattern making the temperature or lower which property change is not done are desirable. Furthermore, temperature rise or cooling condition is not

、膜厚が大きい程、局部的な熱応力が発生しやすいので、昇温と冷却の速度を小さくすることが望ましい。加熱時の雰囲気を選定することにより、加熱により生成するセラミックスの材質を制御することができる。例えば、窒素雰囲気下で加熱することにより窒化珪素にすることができ、大気等の酸化雰囲気下で加熱することにより二酸化ケイ素にすることができ、加熱前後におけるパターンの厚みや寸法の変化を小さくする目的には酸化雰囲気下で加熱することが好ましい。

【0037】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明をより具体的に説明する。使用した材料の明細は下記の通りである。

・ CERASET SN (ランフサイド (株) 製商品名) : ビニル基含有ポリウリシアシラン化合物 [化合物 (A)]

・ アロニックス M-305 (東亜合成 (株) 製商品名) : ペンタエリスリトールトリアクリレート [化合物 (B)]

・ アロニックス M-400 (東亜合成 (株) 製商品名) : ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート [化合物 (B)]

・ アロニックス TO-1068 (東亜合成 (株) 製商品名) : フェノールノボラックエポキシアクリレート [化合物 (B)]

・ アロニックス TO-1069 (東亜合成 (株) 製商品名) : フェノールノボラックエポキシアクリレート [化合物 (B)]

・ Irgacure 907 (日本チバガイギー (株) 製商品名) : 2-メチル-1-[(4-メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン [光重合開始剤 (C)]

・ カヤキュア DETX-S (日本化薬 (株) 製商品名) : 2,4-ジエチルチオキサントン [光重合開始剤 (C)]

・ フロレード (F) 170C (住友スリーエム (株) 製商品名) : フッ素系レベルング剤

・ フロレード (F) 430 (住友スリーエム (株) 製商品名) : フッ素系レベルング剤

・ PGMAc : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート [溶剤]

・ MEK : メチルエチルセトン [溶剤]

especially restriction and if adjust appropriately according to pattern which is formed, it is good. Because generally, extent and local thermal stress where membrane thickness is large are easy to occur, it is desirable to make velocity of temperature rise and cooling small. material of ceramic which is formed by controlling atmosphere when heating appropriately, with heating can be controlled. It is possible, to make silicon nitride, by heating under for example nitrogen atmosphere it can make silicon dioxide by heating under atmosphere or other oxidative atmosphere. It is desirable in thickness of pattern in heating front and back and object which makes change of dimension small to heat under the oxidative atmosphere.

[0037]

[Working Example(s)] Below, with Working Example and Comparative Example, you explain from this invention concretely, material which you use below-mentioned sort is particular.

\* CERASET SN (rank side Ltd. make tradename): vinyl group-containing poly urea silazane compound [compound (A)]

\* Aronics M-305 (Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) make tradename): pentaerythritol triacrylate [compound (B)]

\* Aronics M-400 (Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) make tradename): dipentaerythritol penta- and hexa acrylate [compound (B)]

\* Aronics TO-1068 (Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) make tradename): phenol novolak epoxy acrylate [compound (B)]

\* Aronics TO-1069 (Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) make tradename): phenol novolak epoxy acrylate [compound (B)]

\* Irgacure 907 (Ciba-Geigy Japan Ltd. (DB 69-352-1168) make tradename): 2-methyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholino-1-propanone [photoinitiator (C)]

\* Kayacure DETX-S (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make tradename): 2,4-diethyl thioxanthone [photoinitiator (C)]

\* Fluorad FC-170C (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make tradename): fluorine type leveling agent

\* Fluorad FC-430 (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make tradename): fluorine type leveling agent

\* PGMAc: Propylene glycol monomethyl ether acetate [solvent]

\* MEK: Methyl ethyl ketone [solvent]

[0038] (実施例1) 「CERASET SN」 70部、「アロニックスTO 1069」 30部、「Irgacure907」 5部、「カヤキュアDETX-S」 2部、PGMAc400部、及び、レベリング剤として「フロラート」 FC 170C」 0.5部を混合して感光性組成物を調製した。基材として厚さ2mmのガラス基板を用い、スピンコーターにより感光性組成物を塗布し、80℃で10分間保持することにより乾燥した。この塗膜に対し、マスクアライナーMA-10 (ミカサ・株 製) を用いて、ネガ原画を通して露光を行った。積算露光量は、1000mJとした。この基板をアセトンに2分間浸漬し、未露光部を溶解除去した後、加熱処理を行った。加熱条件は、室温から5時間かけ500℃とし、1時間保持した後、10時間かけ室温まで冷却した。このようにして得られたパターンの外観を観察したところ、ネガ原画と同様のパターンが得られていた。表面粗さ計によりパターンの膜厚を測定したところ、膜厚は1.5μmだった。パターンの鉛筆硬度をJISK5400に準じて、三菱鉛筆製ユニを用いて測定したところ、9Hであった。

[0039] (実施例2) 「CERASET SN」 80部、「アロニックスTO 1068」 20部、光重合開始剤として「Irgacure907」 5部、「カヤキュアDETX-S」 2部、溶剤としてMEK500部、及び、レベリング剤として「フロラート」 FC 430」 0.1部を混合して感光性組成物を調製した。次に、この感光性組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてパターンを形成した。このようにして得られたパターンを外観を観察したところ、ネガ原画と同様のパターンが得られていた。パターンの膜厚を測定したところ、膜厚は2.0μmだった。パターンの鉛筆硬度を測定したところ、9Hであった。

[0040] (実施例3) 「CERASET SN」 40部、「アロニックスM-400」 50部、「アロニックスTO 1068」 10部、「Irgacure907」 5部、「カヤキュアDETX-S」 2部、溶剤としてPGMAc400部、及び、レベリング剤として「フロラート」 FC 170C」 0.5部を混合して感光性組成物を調製した。次に、この感光性組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてパターンを形成した。このようにして得られたパターンを外観を観察したところ、ネガ原画と同様のパターンが得られていた。パターンの膜厚を測定したところ、膜厚は0.7μmだった。パターンの鉛筆硬度を測定したところ、9Hであった。

[0041] (実施例4) 「CERASET SN」 70部、「アロニックスTO 1069」 20部、「アロニックスM 400」 10部、「Irgacure907」 5部、「カヤキュアDETX-S」 2部、PGMAc400部、及び、レベリング剤として「フロラート」 FC 170C」 0.5部を混合して感光性組成物を調製した。基材として厚

[0038] (Working Example 1) "CERASET SN" Mixing "Fluorad FC-170C" 0.5 part 70 part and "Aronics TO-1069" 30 part, "Irgacure907" 5 part, "Kayacure DETX-S" 2 part, as PGMAc400 part, and leveling agent it manufactured the photosensitive composition. As substrate it applied photosensitive composition making use of glass substrate of the thickness 2 mm, with spin coater, it dried 10 min by keeping with 80 °C. It exposed vis-a-vis this coating, making use of mask aligner MA - 10 (Mikasa KK make), through the negative original. integration exposure dose made 1000 mJ. This substrate 2 min was soaked in acetone, dissolution and removal after doing the unexposed part, heat treatment was done. heating condition made 5 hours applying 500 °C from room temperature, 1 hour after keeping, cooled to 10 hours applying room temperature. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, the pattern which is similar to negative original was acquired. When film thickness of pattern was measured due to surface roughness gauge, film thickness was 1.5 μm, pencil hardness of pattern when it measured according to JIS K5400, making use of Mitsubishi Pencil make Uni, it was a 9H.

[0039] (Working Example 2) "CERASET SN" 80 parts and "Aronics TO-1068" 20 part, as photoinitiator "Irgacure907" 5 part, "Kayacure DETX-S" 2 part, as solvent mixing "Fluorad FC-430" 0.1 part as MEK 500 part, and leveling agent it manufactured photosensitive composition. Next, other than using this photosensitive composition, pattern was formed to similar to the Working Example 1. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, the pattern which is similar to negative original was acquired. When film thickness of pattern was measured, film thickness was 2.0 μm. When pencil hardness of pattern was measured, it was a 9H.

[0040] (Working Example 3) "CERASET SN" 40 part and "Aronics M-400" 50 part, "Aronics TO-1068" 10 part, "Irgacure907" 5 part, "Kayacure DETX-S" 2 part, as solvent mixing "Fluorad FC-170C" 0.5 part as PGMAc400 part, and leveling agent it manufactured photosensitive composition. Next, other than using this photosensitive composition, pattern was formed to similar to the Working Example 1. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, the pattern which is similar to negative original was acquired. When film thickness of pattern was measured, film thickness was 0.7 μm. When pencil hardness of pattern was measured, it was a 9H.

[0041] (Working Example 4) "CERASET SN" Mixing "Fluorad FC-170C" 0.5 part 70 part and "Aronics TO-1069" 20 part, "Aronics M-400" 10 part, "Irgacure907" 5 part, "Kayacure DETX-S" 2 part, as PGMAc400 part, and leveling agent it manufactured photosensitive composition. As substrate it

さ2mmのガラス基板を用い、スピンコーターにより感光性組成物を塗布し、80℃に10分保持することで乾燥した。この塗膜に対し、マスクアライナーMA-10を用いて、ネガ原画を通して露光を行った。積算露光量は、1000mJとした。この基板を1%水酸化ナトリウム水溶液：エタノール=1：1の混合液に5分浸漬し軽くこすることで、未露光部を除いた後、加熱処理を行った。加熱条件は、室温から5時間かけ500℃とし、1時間保持した後、10時間かけ室温まで冷却した。このようにして得られたハターンの外観を観察したところ、ネガ原画と同様のパターンが得られていた。ハターンの膜厚を測定したところ、膜厚は1.0μmだった。ハターンの鉛筆硬度を測定したところ、9Hであった。

【0042】 比較例1) シラザン化合物としてポリペルヒドシラザン・東燃(株)製) 70部、「アロニックスTO-1069」30部、「Irgacure907」5部、「カヤキュアDETX-S」2部、PGMAc400部、及び、レベリング剤として「フロラート FC 170C」0.5部を混合して感光性組成物を調製した。次に、この感光性組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてパターンを形成した。このようにして得られたパターンの外観を観察したところ、露光部の硬化が不十分なため露光部で溶解している部分が多くネガ原画と同様のパターンが得られなかった。

【0043】 比較例2) 「CERASET SN」100部、「Irgacure907」5部、「カヤキュアDETX-S」2部、溶剤としてPGMAc400部、及び、レベリング剤として「フロラート FC 170C」0.5部を混合して感光性組成物を調製した。次に、この感光性組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてパターンを形成した。このようにして得られたパターンの外観を観察したところ、露光部の硬化が不十分なため露光部で溶解している部分が多くネガ原画と同様のパターンが得られなかった。

【0044】 比較例3) 「CERASET SN」70部、「アロニックスTO-1069」30部、PGMAc400部、及び、レベリング剤として「フロラート FC 170C」0.5部を混合して感光性組成物を調製した。次に、この感光性組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてパターンを形成した。このようにして得られたパターンの外観を観察したところ、露光部の硬化が不十分なため露光部で溶解している部分が多くネガ原画と同様のパターンが得られなかった。

applied photosensitive composition making use of glass substrate of the thickness 2 mm, with spin coater, in 80 °C 10 min it dried by fact that you keep. It exposed vis-a-vis this coating, making use of mask aligner MA - 10, through the negative original. integration exposure dose made 1000 mJ. This substrate 5 mm was soaked in mixed solution of 1 % sodium hydroxide water solution : ethanol = 1:1 and by the fact that it rubs lightly, after removing unexposed part, heat treatment was done. heating condition made 5 hours applying 500 °C from room temperature. 1 hour after keeping, cooled to 10 hours applying room temperature. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, the pattern which is similar to negative original was acquired. When film thickness of pattern was measured, film thickness was 1.0 μm. When pencil hardness of pattern was measured, it was a 9H.

[0042] (Comparative Example 1) As silazane compound mixing "Fluorad FC-170C" 0.5 part polyperhydro silazane (Tonen Corporation (DB 69-057-5139) make) 70 part, "Aronics TO-1069" 30 part, the "Irgacure907" 5 part, "Kayacure DETX-S" 2 part, as PGMAc400 part, and leveling agent it manufactured photosensitive composition. Next, other than using this photosensitive composition, pattern was formed to similar to the Working Example 1. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, hardening exposed part because of insufficient portion which is being dissolving with exposed part to be many could not acquire pattern which is similar to negative original.

[0043] (Comparative Example 2) "CERASET SN" 100 parts and "Irgacure907" 5 part, "Kayacure DETX-S" 2 part, as solvent mixing "Fluorad FC-170C" 0.5 part as PGMAc400 part, and leveling agent it manufactured photosensitive composition. Next, other than using this photosensitive composition, pattern was formed to similar to the Working Example 1. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, hardening exposed part because of insufficient portion which is being dissolving with exposed part to be many could not acquire pattern which is similar to negative original.

[0044] (Comparative Example 3) "CERASET SN" Mixing "Fluorad FC-170C" 0.5 part 70 part and "Aronics TO-1069" 30 part, as PGMAc400 part, the and leveling agent it manufactured photosensitive composition. Next, other than using this photosensitive composition, pattern was formed to similar to the Working Example 1. When external appearance of pattern which it acquires in this way is observed, hardening exposed part because of insufficient portion which is being dissolving with exposed part to be many could not acquire pattern which is similar to negative original.

【0045】

【発明の効果】本第1発明の感光性組成物は、シラザン化合物(A)と光硬化性化合物(B)が良好な感光性を示すので、本第2発明又は本第3発明により、従来の方法では不可能であった厚膜のハターンを容易に形成することができる。特に、本第3発明によれば、セラミックス製厚膜ハターンを容易に形成することができる。本第3発明により得られるハターンは、鉛筆硬度が大きく、基材或いは基材上に作製された電子回路、電子部品を保護する被膜として有用である。

[0045]

[Effects of the Invention] Because photosensitive composition of this first invention shows photosensitive where silazane compound (A) and the photohardening compound (B) are satisfactory, with conventional method pattern of thick film which is a impossible can be formed easily with this second invention or this 3rd invention. Especially, according to this 3rd invention, ceramic thick film pattern can be formed easily. It is useful as coating to which as for pattern which is acquired by this 3rd invention, pencil hardness is large, protects substrate or the electronic circuit and electronic part which are produced on substrate.